

На правах рукописи

Степанов Андрей Львович

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТАМАТЕРИАЛОВ
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в лаборатории радиационной физики Учреждения Российской академии наук Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН (КФТИ КазНЦ РАН).

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Климов Василий Васильевич

доктор физико-математических наук, проф.
Козлов Владимир Константинович

доктор физико-математических наук, проф.
Попов Иван Иванович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт
спектроскопии РАН (ИСАН), г. Троицк
Московской области

Защита состоится « 11 » сентября 2009 года в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.081.07 при ГОУВПО «Казанский государственный университет имени В.И. Ульянова-Ленина» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор физико-математических наук

Камалова Д.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Согласно экспертным оценкам, несмотря на постоянно развивающуюся современную технологическую базу, темпы развития микроэлектроники за счёт миниатюризации полупроводниковых микрокомпонент будут сохранены лишь в течение нескольких десятков лет [1]. Ограничения возникают вследствие естественных физико-химических причин, присущих полупроводниковым материалам и обусловленных рядом проблем, таких как избыточное выделение тепла, приводящее к нарушению функционирования микроустройств, а также пониженная пропускная способность при передаче данных электрическим сигналом. Дальнейшие пути развития и совершенствования современной электроники связываются с поиском новых фотонных метаматериалов и созданием на их основе комбинированных оптоэлектронных наноустройств, функционирующих в поле ультрабыстрого импульсного лазерного излучения. В частности, использование оптических волноводов вместо металлических проводников позволит повысить на несколько порядков пропускную способность при передаче данных, а также снизить потребление энергии и выделение тепла.

Ключевыми элементами волноводных систем являются нелинейно-оптические переключатели, модуляторы и ограничители светового сигнала, обеспечивающие управление оптическим потоком за счёт эффектов нелинейной рефракции и нелинейного поглощения при временах импульсного лазерного воздействия порядка пико- или фемтосекунд. Необходимые нелинейно-оптические компоненты могут быть созданы на основе фотонных метаматериалов с металлическими наночастицами (МН) [2]. Фотонные среды с МН представляют дополнительный интерес при использовании во внутрирезонаторных элементах для синхронизации мод лазера, поскольку они обладают способностью к нелинейному насыщенному поглощению. Кроме того, метаматериалы с МН перспективны для создания высокоэффективных оптических сенсорных устройств вследствие высокой химической реакционной способности ряда металлов. Коллективное возбуждение электронов проводимости МН под действием электромагнитной световой волны, так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР) [3], при усилении локального поля стимулирует в частицах различные оптические резонансные явления в широком спектральном диапазоне, например, приводит к появлению селективного ППР-поглощения, а также

вызывает разнообразные нелинейно-оптические эффекты.

Среди множества методов, разработанных для синтеза МН в различных матрицах, наиболее предпочтительным является метод ионной имплантации. Это связано с тем, что ионная имплантация является базовым процессом в технологии производства интегральных микросхем и процессоров, а также широко применяется при создании оптических волноводов [4]. Поэтому метод ионного синтеза метаматериалов с МН можно относительно легко интегрировать в существующую технологическую базу. Используя ионную имплантацию для синтеза МН, удаётся достигнуть наиболее высоких, по сравнению с другими методами, значений фактора заполнения металлом облучаемой матрицы за счёт принудительного внедрения атомов металла в облучаемую подложку с концентрацией выше равновесного предела растворимости, а потому следует ожидать эффективного проявления нелинейно-оптического отклика метаматериалов с МН.

Таким образом, оптические метаматериалы с МН представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку они перспективны для применения в современных отраслях оптоэлектроники и только зарождающихся отраслях прикладной нанооптики. В связи с этим исследование нелинейно-оптических и сенсорных свойств МН, а также разработка и изучение ионно-стимулированных процессов синтеза наночастиц с целью создания новых фотонных метаматериалов, обладающих уникальными нелинейно-оптическими свойствами в видимом и ближнем ИК-диапазонах, является **актуальной** задачей.

Цель и задачи исследований. Цель работы заключается в изучении оптических, нелинейно-оптических и сенсорных свойств новых метаматериалов с ионно-синтезированными металлическими наночастицами для создания высокоэффективных фотонных сред для нанооптики, оптоэлектроники и сенсорики.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- ◆ изучить процессы ионного синтеза металлических наночастиц в приповерхностном слое диэлектрических, полупроводниковых и полимерных матриц в зависимости от параметров и условий низкоэнергетической ионной имплантации (типа иона, энергии, дозы, плотности ионного тока, температуры облучаемой матрицы), а также исследовать структуру и оптические характеристики новых фотонных композиционных метаматериалов;

- ◆ исследовать влияние мощных импульсов излучения эксимерного лазера на структурные параметры и оптические свойства диэлектриков с ионно-синтезированными металлическими наночастицами;
- ◆ разработать методику расчёта и провести моделирование оптических спектров ППР-отражения металлических наночастиц в композиционном метаматериале с неоднородным по размеру распределением наночастиц по глубине образца, а также моделирование спектров экстинкции наночастиц сложного состава ядро/оболочка с использованием модифицированной электромагнитной теории Ми;
- ◆ разработать методику измерения и с ее помощью исследовать нелинейно-оптические свойства новых фотонных сред на основе диэлектриков и полупроводников, содержащих ионно-синтезированные металлические наночастицы при пикосекундных временах лазерного воздействия;
- ◆ разработать метод синтеза тугоплавких металлических наночастиц при кластерно-лучевом осаждении на поверхность диэлектрика и изучить оптически-сенсорные свойства фотонных метаматериалов при химическом взаимодействии с атмосферой водорода.

Научная новизна. Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые проведены комплексные исследования по ионному синтезу МН в различных оптически-прозрачных матрицах: диэлектриках (сапфир, силикатные стекла), полимерах (ПММА, эпоксидная смола) и широкозонных полупроводниках (ZnO, ITO, α -C) при низкоэнергетической имплантации ионами благородных металлов (Cu, Ag, Au) в широком диапазоне значений энергии ионов, дозы, плотности тока в ионном пучке и температуры облучаемой подложки. Изучены оптические спектральные свойства сформированных фотонных метаматериалов и определены их наноструктурные параметры, такие как средний размер и функция распределения МН по размерам. Установлены основные закономерности и факторы, определяющие образование и рост МН в зависимости от условий ионной имплантации.
2. Впервые выполнены систематизированные исследования по воздействию излучения мощного наносекундного импульсного эксимерного лазера на диэлектрические слои, содержащие ионно-синтезированные МН. Установлены основные закономерности изменения размерных параметров МН и оптических свойств композиционных метаматериалов при различных режимах лазерного облучения. Показано, что основным механизмом изменения размерных

параметров МН при лазерном отжиге является их плавление. Установлено, что использование комбинированной импульсной лазерной и равновесной термической обработок приводит к повышению однородности распределения наночастиц металла по размерам.

3. Экспериментально исследована специфика ионного синтеза МН в полимере. Определены гранулометрические и линейные оптические характеристики новых композиционных металл-полимерных фотонных метаматериалов. Исследован эффект карбонизации полимерных слоев при ионной имплантации и его влияние на оптическую экстинкцию МН в композиционном метаматериале. Впервые проведено моделирование спектров оптической экстинкции (плазмонного поглощения) серебряных наночастиц в полимерной и углеродной матрицах, а также наночастиц сложного состава серебряное ядро / углеродная оболочка, находящихся в окружении полимера. Установлено, что при ионном синтезе МН в полимерах формируются наночастицы со структурой ядро (металл) / оболочка (углерод).
4. Впервые реализован и изучен процесс синтеза наночастиц благородных металлов при ионной имплантации или вакуумном осаждении термически испаряемого металла на полимер, находящийся в вязкотекучем состоянии. Сформированы различные типы дисперсных наноструктур в вязком полимере, образованных МН различных размеров. Установлено, что морфология композиционного метаматериала, определяющая его оптические свойства, зависит как от вязкости самого полимера, так и от количества имплантированного или осаждённого металла.
5. Проведено систематизированное изучение нелинейно-оптических свойств композиционных метаматериалов с ионно-синтезированными МН методами Z-сканирования и вырожденного четырёхфотонного смешения частот с использованием лазерных импульсов пико- и наносекундной длительности в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолета до ближнего ИК). Установлено, что композиционные метаматериалы с МН проявляют нелинейные эффекты самовоздействия (самофокусировку или самодефокусировку) и оптического ограничения. Определены значения нелинейных коэффициентов рефракции и поглощения, действительной и мнимой части нелинейной восприимчивости третьего порядка. Установлено, что метаматериалы ($\text{Cu}:\text{SiO}_2$, $\text{Cu}:\text{ZnO}$, $\text{Cu}:\text{ITO}$, $\text{Cu}:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}:\text{SiO}_2$) проявляют гигантские значения восприимчивости третьего порядка ($10^{-7} - 10^{-10}$ ед. СГСЭ), что на несколько

порядков выше значений, характерных для классических нелинейно-оптических материалов.

6. Методом кластерного осаждения впервые синтезированы и исследованы новые типы фотонных композиционных метаматериалов, содержащих наночастицы иттрия. Изучены эффекты физико-химического взаимодействия наночастиц иттрия с газообразным водородом при комнатной температуре в зависимости от давления газа. Сформированы новые типы наночастиц сложного состава: иттриевое ядро / оболочка дигидрида иттрия и иттриевое ядро / оболочка оксида иттрия. Установлено, что наночастицы иттрия и дигидрида иттрия обладают оптическими сенсорными свойствами, позволяющими контролировать количественное содержание газообразного водорода.

Практическая значимость работы.

- По результатам проведённых исследований на уровне изобретений разработаны новые способы формирования фотонных метаматериалов и впервые синтезированы оптические метаматериалы с МН, проявляющие гигантские значения нелинейной рефракции и восприимчивости третьего порядка при пикосекундных временах лазерного воздействия, а также обладающие оптическими сенсорными свойствами.
- Разработан новый неразрушающий метод контроля формирования наночастиц в имплантированных слоях, основанный на анализе спектров оптического отражения, измеряемых с имплантированной и обратной стороны подложки.
- Разработана новая методика кластерного осаждения тугоплавкого вещества с целью синтеза новых типов фотонных композиционных материалов.
- Впервые предложена и реализована методика «RZ-сканирования при отражении» для определения нелинейно-оптических характеристик фотонных метаматериалов с ионно-синтезированными МН.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Метод низкоэнергетической ионной имплантации (< 100 кэВ) является эффективным способом синтеза новых нелинейно-оптических метаматериалов на основе наночастиц благородных металлов в оптически-прозрачных средах (сапфир, силикатные стекла, ПММА, эпоксидная смола, ZnO, ИТО, α -C). Размерные характеристики наночастиц (средний размер и распределение по размерам) определяются параметрами ионной имплантации (тип иона, ионная

- доза, энергия, плотность тока в ионном пучке) и температурой матрицы во время облучения.
2. Разработанный метод лазерного отжига мощными наносекундными импульсами эксимерного лазера в спектральной области поглощения диэлектриков, содержащих МН, является эффективным способом модификации среднего размера и распределения по размерам наночастиц. Эффективность метода определяется длительностью лазерного облучения (количество приложенных импульсов), поглощательной способностью и температурой плавления металла и матрицы. Проведение последовательного лазерного и термического отжига приводит к сужению функции распределения наночастиц по размерам.
 3. Ионная имплантация в вязкотекучий полимер является новым методом синтеза наночастиц благородных металлов в органической матрице, который позволяет достигнуть высоких значений фактора заполнения металлом и уменьшить карбонизацию полимера, что определяет сильное плазмонное поглощение в металл-полимерном метаматериале.
 4. Композиционные метаматериалы с ионно-синтезированными МН проявляют нелинейно-оптические эффекты самовоздействия (рефракции), нелинейного поглощения и оптического ограничения вдали от области поверхностного плазмонного поглощения (в ультрафиолетовой и ближней ИК спектральных областях).
 5. В силикатных стёклах с наночастицами меди возникает нелинейно-оптический эффект одновременного проявления различных по знаку двухфотонного и насыщенного поглощений при пикосекундном лазерном облучении на длине волны вблизи плазмонного резонансного поглощения наночастиц. Механизмы нелинейного поглощения зависят от интенсивности лазерного излучения.
 6. Новые композиционные фотонные метаматериалы с ионно-синтезированными наночастицами благородных металлов при пикосекундных временах лазерного воздействия характеризуются рекордными на сегодняшний день значениями нелинейной восприимчивости третьего порядка ($\chi^{(3)} \approx 10^{-7} - 10^{-10}$ ед. СГСЕ) среди известных материалов с МН.
 7. Новый оптически-сенсорный метаматериал на основе наночастиц иттрия, который позволяет контролировать содержание водорода в окружающей атмосфере. При низких давлениях водорода из частиц иттрия формируются металлические наночастицы дигидрида иттрия YH_2 , которые проявляют плазмонное поглощение. Увеличение давления водорода ведёт к трансформации наночастиц YH_2 в диэлектрические YH_{3-x} ($x < 1$), при этом плазмонный резонанс

исчезает. Изменение оптических спектров поглощения наночастиц гидрогенизированного иттрия носит обратимый характер и определяется переходом металл-диэлектрик.

Личный вклад автора в диссертационную работу. Участие автора заключалось в постановке всех задач, в планировании и проведении изложенных в работе экспериментов и теоретических расчётов.

Диссертация является обобщением работ, выполненных автором в лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. Часть результатов получена автором в лабораториях Университета Суссекса (Англия), Технического университета Аахена и Лазерного центра Ганновера (Германия), Института физики университета Карл-Францеца и Института наномасштабных исследований им. Э. Шрёдингера г. Грац (Австрия). При проведении ионной имплантации была оказана помощь Нуждиным В.И., Валеевым В.Ф., Абдуллиным С.Н., Хайбуллиным Р.И. и Базаровым В.В., в компьютерном моделировании – Жихаревым В.А., в нелинейно-оптических экспериментах – Ряснянским А.И. и Ганеевым Р.А., при исследованиях методами электронной и атомно-силовой микроскопии – Осиним Ю.Н., Бухараевым А.А. и Попком В.Н. Особую поддержку при выполнении работы по подготовке диссертации оказывали коллеги по лаборатории - чл.-корр. РАН, д. ф.-м. н., проф. Хайбуллин И.Б. и д. ф.-м. н. Файзрахманов И.А.

Апробация работы. Основное содержание диссертации опубликовано в работах [1-47].

Результаты диссертационной работы были доложены на Международных и Российских конференциях, симпозиумах и совещаниях: Международный симпозиум по малым частицам и неорганическим кластерам «ISSPIC-10» (Атланта, США, 2000); Европейская конференция по материаловедению «EMRS» (Страсбург, Франция, 2000, 2004, 2007); Международная конференция по поверхностной модификации материалов ионным лучом «SMMIB-2001» (Марбург, Германия, 2001); Международный симпозиум по малым частицам и неорганическим кластерам «ISSPIC-11» (Страсбург, Франция, 2002); 7-я международная конференция по нанотехнологии и по поверхности «NANO-7/ECOSS-21» (Мальмо, Швеция, 2002); Международная конференция по физике, химии и приложениям наноструктур «Nanomeeting-2003» (Минск, Беларусь, 2003);

Европейская конференция по поверхностной плазмонной фотонике и нанооптике «SPP» (Гранада, Испания, 2003; Грац, Австрия, 2005; Дюжон, Франция, 2007); Международное совещание НАТО по наноструктурным материалам и их применению «ARW NMMA-2003» (Стамбул, Турция, 2003); Международная школа НАТО по функциональным свойствам наноструктурных материалов «ASI NATO 2005» (Созополь, Болгария, 2005); Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике «ICONO/LAT-2005» (Санкт-Петербург, Россия, 2005); Международное рабочее совещание по радиационным методам формирования и модификации металлических наночастиц в стекле «SFB 418» (Гале, Германия, 2006); Международная конференция по наноматериалам «HBSM-2006» (Аусоис, Франция, 2006); Международная конференция по поверхностным плазмон-поляритонам «SPP3» (Дюжон, Франция, 2007); Международная школа НАТО по наноструктурным материалам для перспективных технологических приложений «ASI NATO 2008» (Созополь, Болгария, 2008); Международное совещание «На пути к нанотехнологической революции – NTR 2008» (Поркуерольский остров, Франция, 2008).

Согласно научному статистическому интернетовскому ресурсу (<http://www.scientific.ru>) автор входит в «Активный список» учёных России, для которых зарегистрировано более 100 цитирований авторских публикаций в течение последних семи лет, при этом полное число цитирований с 1986 г. превышает 600. По данным крупнейшей международной базы данных по научным публикациям «ISI Web of Knowledge» (<http://apps.isiknowledge.com>) общее количество цитирований работ автора составляет около 650.

Автор был награжден Королевским обществом Великобритании и НАТО (1997-1998), Немецким научным фондом им. Александра фон Гумбольдта (1999-2002 и 2006) и Австрийским научным обществом по программе им. Лизы Майтнер (2003-2005) персональными международными стипендиями для проведения научных исследований. Ряд полученных автором научных результатов вошел в перечень важнейших результатов РАН за 2005 и 2006 гг.

Структура и краткое содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и авторского списка. Общий объём диссертации составляет 306 страниц, включая 119 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 221 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена технике и методике эксперимента. Подробно описаны техника ионной имплантации, методика приготовления образцов и их лазерного и термического отжига, весь комплекс использованных в работе измерительных методик, включающий в себя электронную и атомно-силовую микроскопию, обратное резерфордовское рассеяние, рентгеноструктурный анализ, а также оптическую абсорбционную спектроскопию для определения и контроля линейных оптических ППР-эффектов в МН. Рассмотрены теоретические методы, используемые для моделирования спектров оптической экстинкции МН в различных композиционных средах. Особое внимание уделено методикам измерения нелинейно-оптических характеристик метаматериалов с МН. Приведены описания как стандартных установок вырожденного четырехволнового смешения для определения нелинейной восприимчивости третьего порядка и Z-сканирования для измерения нелинейной рефракции и нелинейного поглощения, так и оригинальной установки RZ-сканирования, регистрирующей отражённый лазерный пучок от композиционного метаматериала с сильным поглощением. Кроме того, описана разработанная и изготовленная автором установка кластерного осаждения, предназначенная для синтеза наночастиц тугоплавких металлов и позволяющая исследовать их сенсорные свойства.

Вторая глава посвящена изучению ионного синтеза и ППР-поглощения наночастиц благородных металлов (Cu, Ag, Au) в различных оптически-прозрачных неорганических диэлектрических (Al_2O_3 , SiO_2 , натриево-кальцевое силикатное стекло - НКСС) и полупроводниковых (ZnO , ИТО, $\alpha\text{-C}$) матрицах в зависимости от параметров и условий низкоэнергетической имплантации. В начале главы на основе теоретических расчётов (DINA-алгоритм) профилей распределения имплантируемой примеси по глубине в многоатомной мишени (стёкла и кристаллы) с учётом изменения её атомного состава в процессе имплантации и распыления поверхности оценена толщина приповерхностного слоя (оптическая толщина), содержащего ионно-синтезированные МН, а также их

предельная концентрация. Учёт вышеупомянутых процессов позволяет получать расчётные профили имплантируемой примеси, близкие к экспериментальным, измеренным методом обратного резерфордовского рассеяния.

Далее в главе приведены результаты исследований по формированию композиционных метаматериалов с МН методом низкоэнергетической ионной имплантации. Основные стадии формирования МН при ионной имплантации в зависимости от дозы облучения приведены на рис. 1. Для различных типов ионов и матриц были определены значения критических доз ($\sim 10^{16}$ ион/см²), при которых происходит зарождение МН. Впервые были синтезированы тонкие слои (< 100 нм) метаматериалов с частицами благородных металлов - Cu:Al₂O₃, Cu:ZnO, Cu:ITO, Cu:α-C и др. Оптические спектры всех синтезированных метаматериалов характеризуются селективным интенсивным ППР-поглощением МН в видимом диапазоне спектра. В качестве примера на рис. 2 приведены характерные спектры пропускания и отражения наночастиц серебра в НКСС. При этом положение максимума ППР-поглощения ионно-синтезированных МН определяется их размером и диэлектрическими функциями окружающей матрицы. Из микроскопических наблюдений и расчётных спектров ППР-поглощения МН по теории Ми следует, что средний размер синтезированных наночастиц составляет около 10-12 нм.

Полученные данные показывают, что при низкоэнергетической имплантации возникает неоднородное распределение МН по размерам в зависимости от глубины облучаемого материала, а именно, наиболее крупные частицы оказываются вблизи поверхности. Это обстоятельство является причиной различия между спектрами ППР-отражения МН, измеренными со стороны имплантированной поверхности и

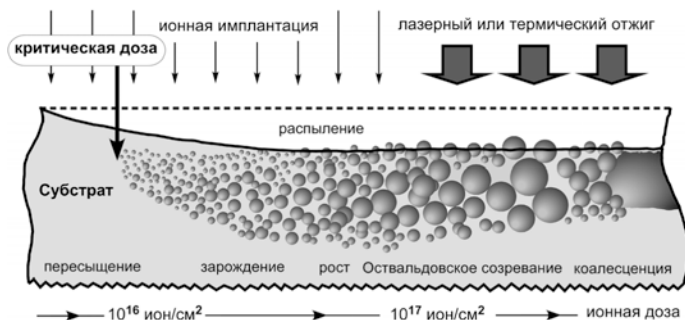


Рис. 1. Схема основных физических стадий формирования наночастиц из имплантируемой примеси в облучаемой матрице.

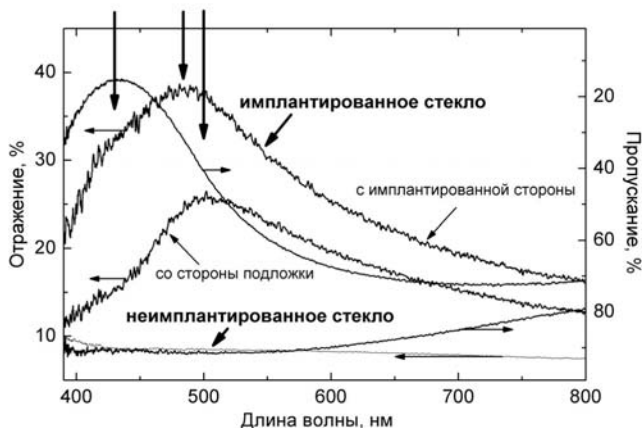


Рис. 2. Спектры оптического ППР-пропускания и отражения НКСС, имплантированного ионами серебра с энергией 60 кэВ и дозой $7.0 \cdot 10^{16}$ ион/см².

его обратной необлучённой стороны (рис. 2). Получено качественное согласие между модельными оптическими спектрами ППР-отражения, рассчитанными по теории эффективной среды при учёте неоднородного распределения размеров МН по глубине, и экспериментальными спектрами. На этой основе разработан оптический метод оценки неоднородности распределения по размерам ионно-синтезированных МН по глубине облучённого материала.

Установлено, что критическая доза зарождения и размер ионно-синтезированных МН зависят от температуры облучаемой матрицы. Измерением оптических ППР-спектров отражения наночастиц серебра в силикатных стеклах показано, что при низкоэнергетической имплантации МН могут быть сформированы при температуре подложки не выше 250°C. Выявлена немонотонная зависимость размера МН от температуры имплантируемой матрицы. В интервале от 20 до 60°C вследствие повышения локальной подвижности примеси размер наночастиц растёт. При более высоких температурах образуются МН меньшего размера, поскольку при этом повышается критическая доза зарождения металлических частиц, что связано с существенным увеличением диффузионной подвижности имплантируемых атомов и их миграцией из имплантированного слоя. Из результатов измерений спектров пропускания параллельно с наблюдениями на атомно-силовом микроскопе следует, что дополнительным фактором, влияющим на размер формируемых наночастиц, является плотность тока в ионном пучке, которая повышает температуру облучаемой матрицы. При повышении величины

ионного тока в интервале от 4 до 12 мкА/см² наблюдается изменение средних размеров наночастиц серебра в матрице SiO₂ примерно от 5 до 20 нм.

Третья глава посвящена исследованию воздействия мощных импульсов (0.2 – 0.3 Дж/см²) излучения KrF эксимерного лазера наносекундной длительности (25 нс) на композиционный метаматериал, содержащий ионно-синтезированные МН. Лазерный отжиг НКСС с наночастицами серебра проводился на длине волны 248 нм в области фундаментального поглощения стекла различным числом импульсов от 1 до 250 с частотой следования 1 Гц. Измерением оптических спектров ППР-отражения (рис. 3) МН установлено, что с увеличением числа лазерных импульсов происходит монотонное уменьшение размера наночастиц серебра, сопровождающееся снижением интенсивности ППР-полосы. Также наблюдается смещение максимума ППР-полосы в коротковолновую область спектра от 490 до 475 нм. Численные оценки возрастания температуры НКСС при воздействии на неё одиночного лазерного импульса на основании решения теплового уравнения [5]:

$$\Delta T_{\text{мишень}} = F_{\text{лазер}}(1-R)/l(\tau)\rho C_p, \quad (1)$$

где $F_{\text{лазер}}$ - флюенс одиночного импульса, R - отражение, $l(\tau)$ - длина тепловой диффузии для импульса длительностью τ , ρ - плотность, C_p - теплоёмкость,

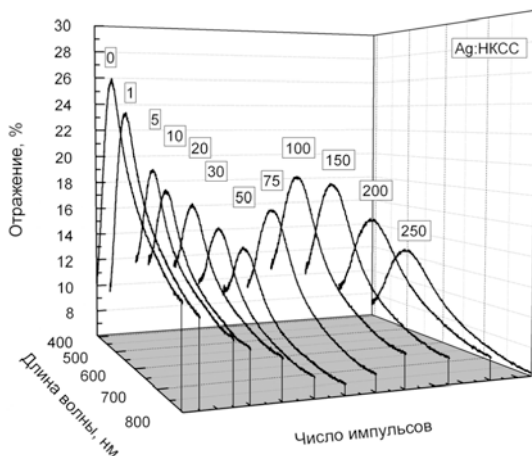


Рис. 3. Спектры отражения НКСС с ионно-синтезированными наночастицами серебра до и после воздействия лазерного облучения различным числом импульсов с длительностью 25 нс и с плотностью энергии 0.25 Дж/см² на длине волны 248 нм.

свидетельствуют о достижении поверхностью стекла температуры $\sim 800^{\circ}\text{C}$, что превышает температуру плавления НКСС. Плавление стекла подтверждается наблюдениями в оптическом микроскопе. В этих условиях происходит плавление МН, поскольку при уменьшении размеров частиц до < 50 нм температура плавления «объёмного» серебра понижается с 960 до $\sim 500^{\circ}\text{C}$ [6] и оказывается заметно ниже температуры окружающей матрицы стекла. Из сравнения рассчитанных по теории Ми спектров экстинкции с соответствующими экспериментальными ППР-полосами следует, что после облучения 20-ю лазерными импульсами средний размер наночастиц уменьшается примерно в два раза. Однако, после почти полного разрушения частиц при приложении ~ 50 импульсов (рис. 3), дальнейшее увеличение числа импульсов вызывает возрастание интенсивности ППР-отражения, что объясняется новым ростом и укрупнением МН. Отметим, что такая кинетика в экспериментальной практике лазерного отжига диэлектриков с МН наблюдалась впервые. Наблюдаемые эффекты обусловлены дальнейшим существенным нагревом имплантированного слоя стекла и МН под воздействием лазерных импульсов в наносекундном интервале времени, связанным с этим повышением диффузионной подвижности атомов металла и их оттоком из имплантированного слоя.

При помощи методики сравнения спектров ППР-отражения, измеренных с имплантированной и противоположной сторон подложки метаматериала с МН установлено, что дополнительный термический отжиг лазерно-отожжённых слоёв (воздействие < 20 импульсов) ведёт к заметному сужению функции распределения МН по размерам. Использование такой комбинированной импульсной лазерной и равновесной термической обработки приводит к повышению однородности распределения наночастиц металла по размерам, что проявляется в заметном ($\sim 10\%$) повышении интенсивности ППР-полосы МН и сужении её ширины по сравнению с исходным имплантированным материалом. В данной главе показано, что динамика изменения размеров МН при воздействии лазерного излучения на длине волны, лежащей в области прозрачности матрицы (SiO_2 и Al_2O_3), также определяется количеством импульсов облучения и имеет немонотонный характер. На начальном этапе облучения возможна фрагментация наиболее крупных наночастиц, что проявляется в резком снижении интенсивности ППР-отражения. Затем наблюдается увеличение размеров МН в целом в результате некоторого разогрева стекла из-за поглощения света радиационными дефектами, сформированными имплантацией. Продолжительное лазерное воздействие

(десятки/сотни импульсов) приводит к эффективному аккумулярованию энергии в наночастицах и, как следствие, их плавлению и диссоциации на кластеры и отдельные атомы. Таким образом, в данной главе показано, что метод отжига мощными наносекундными импульсами эксимерного лазера диэлектриков с МН является эффективным способом модификации среднего размера и распределения по размерам наночастиц.

Четвертая глава посвящена изучению нового метода формирования оптического метаматериала с наночастицами серебра в приповерхностном объёме вязкотекучего полимера – эпоксидной смоле (вязкость от 20 до 120 Па·с) путём ионной имплантации или путём осаждения на его поверхность металла методом термического испарения в вакууме. Отличительной особенностью методики является то, что осаждение металла проводят не на нагретую органическую матрицу, а на химически разжиженный растворителем полимер, что позволяет обеспечить релаксационное вязкотекучее состояние полимера при низких температурах. Установлено, что в зависимости от вязкости полимерной подложки формируются либо однородные слои с ультрамелкими металлическими частицами размером менее 2 нм, либо двухслойная структура, содержащая в одном слое относительно крупные наночастицы размером ~6-8 нм и ультрамелкие в другом, либо островковые тонкие плёнки практически на поверхности полимера, состоящие из более крупных частиц ~10-12 нм. Композиционные метаматериалы с МН характеризуются ППР-полосами оптического поглощения, максимум которого смещается в длинноволновую область при повышении значения вязкости

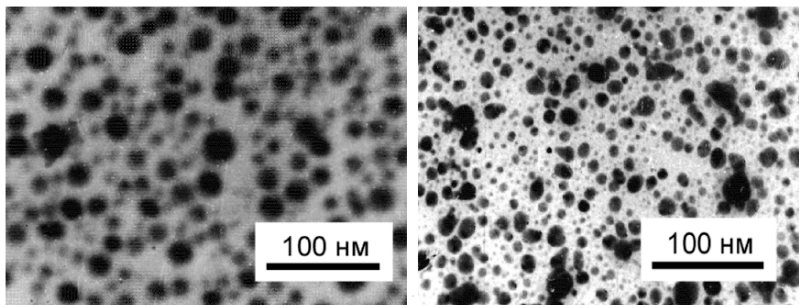


Рис. 4. Электронные микрофотографии эпоксидных слоев с наночастицами серебра, синтезированными имплантацией ионов с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см², при дозе 7.5×10^{16} ион/см² в вязкотекучую (слева) и в стеклообразную (справа) матрицу.

полимера, что согласуется с увеличением размеров МН. Особенности зарождения и роста наночастиц с характерным оптическим ППР-поглощением объясняются на основе модели, рассматривающей изменение диффузионной подвижности атомов металла в зависимости от вязкости полимера.

Также в данной главе на примере эпоксидной смолы впервые показано, что методом ионной имплантации может быть осуществлён синтез наночастиц благородных металлов в полимерной матрице, находящейся на момент облучения в вязкотекучем состоянии. Из электронно-микроскопических наблюдений (рис. 4) установлено, что использование полимера в вязкотекучем состоянии позволяет повысить в облучённом слое коэффициент диффузии имплантируемой примеси без повышения температуры матрицы, что стимулирует зарождение и рост МН при меньших критических дозах имплантации, чем в стеклообразном полимере, а также достигнуть более однородного распределения по размерам ионно-синтезированных МН. В результате при равных значениях ионной дозы в имплантированных вязкотекучих полимерах значение фактора заполнения металлом оказывается выше, чем в стеклообразной матрице. Данное обстоятельство приводит к заметному повышению эффективности (интенсивности) ППР-поглощения наночастиц серебра в вязкотекучей эпоксидной смоле (рис. 5),

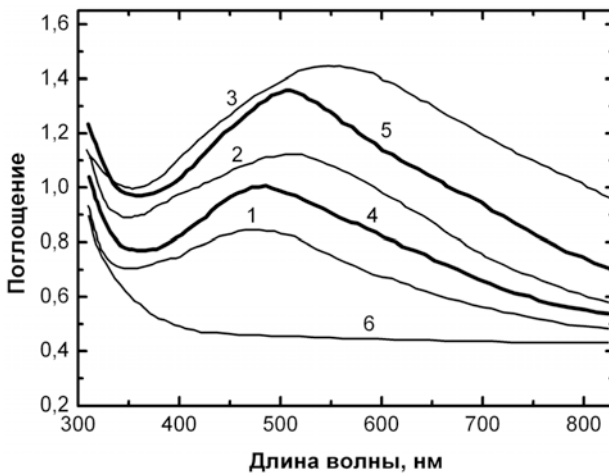


Рис. 5. Спектры поглощения эпоксидных слоев с МН, синтезированными имплантацией ионов серебра с энергией 30 кэВ, плотностью тока в ионном пучке 4 мкА/см^2 в вязкотекучие (1), (2), (3) и стеклообразные (4), (5) матрицы при различных дозах: (1) $2.2 \cdot 10^{16}$; (2) $5.2 \cdot 10^{16}$; (3) $7.5 \cdot 10^{16}$; (4) $5.2 \cdot 10^{16}$ и (5) $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², а также стеклообразной эпоксидной смолы (6) после её облучения ионами аргона при дозе $3.2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

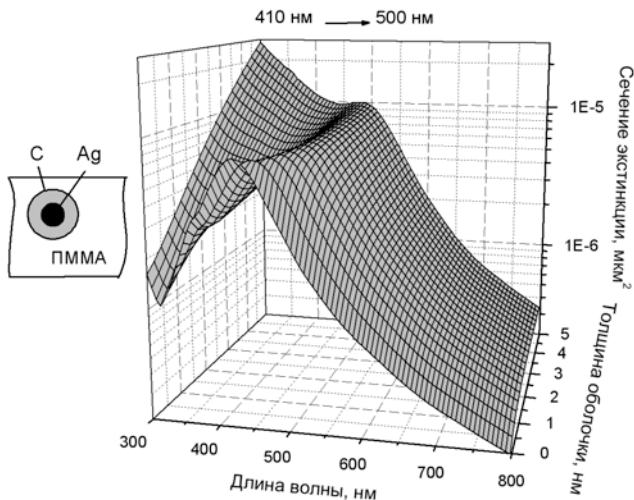


Рис. 6. Расчётные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра размером 4 нм с углеродной оболочкой, находящихся в матрице ПММА. Спектры приведены в зависимости от толщины оболочки.

сопровожающееся смещением ППР-максимума в длинноволновую область спектра по сравнению со стеклообразным эпоксидом.

На примере имплантации в стеклообразные полимеры (эпоксидная смола и ПММА) обнаружено и исследовано аномально слабое ППР-поглощение ионно-синтезированных наночастиц серебра (рис. 5) по сравнению с облучёнными диэлектриками (SiO_2 , Al_2O_3 и НКСС, глава 2). Сопоставлением экспериментальных спектров метаматериалов с МН с рассчитанными по теории Ми спектрами экстинкции серебряных частиц, находящихся в полимерной и углеродной матрицах, а также спектрами наночастиц сложного состава серебряное ядро / углеродная оболочка (рис. 6) сделано заключение, что наблюдаемый эффект объясняется образованием наночастиц серебра в окружении карбонизированных слоёв, возникающих в облучаемом полимере. При появлении углеродной оболочки максимум ППР-полосы наночастиц серебра смещается в длинноволновую область спектра, и на его левом крыле появляется характерное плечо, регистрируемое в эксперименте.

Карбонизированные слои, находящиеся в контакте с МН, оттягивают на себя долю электронов проводимости из МН, что приводит к тушению ППР [3]. Установлено, что при имплантации полимера в вязкотекучем состоянии

концентрация необратимых структурных нарушений, в частности, карбонизация, значительно меньше по сравнению с имплантированным стеклообразным полимером. Данное обстоятельство также способствует усилению плазмонного поглощения метаматериала с наночастицами благородных металлов.

Пятая глава посвящена систематизированному изучению нелинейно-оптических свойств ионно-синтезированных наночастиц благородных металлов в различных диэлектрических (HKCC, SiO_2 , Al_2O_3) и полупроводниковых (ZnO , ИТО) матрицах с использованием лазерных импульсов пико- и наносекундной длительности в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолета до ближнего ИК). В первом параграфе приводятся результаты по исследованию нелинейного оптического поглощения и рефракции МН (Cu, Ag, Au) в силикатных стёклах и сапфире с использованием методов Z- и RZ-сканирования в ранее не изученной спектральной области ближнего ИК-диапазона ($\lambda = 1064$ нм), которая лежит вдали от ППР-поглощения МН (380 – 620 нм), в поле пикосекундных импульсов (35 пс). По экспериментальным кривым нормализованного пропускания $T(z)$ установлено, что все синтезированные материалы проявляют эффекты самовоздействия (самофокусировку и самодефокусировку) в результате изменения нелинейного показателя преломления метаматериала n_2 в зависимости от интенсивности лазерного излучения, что связано с проявлением оптического эффекта Керра (рис. 7). Для образцов Cu: SiO_2 , Ag:HKCC и Au: Al_2O_3 значение n_2 достигало величины $-13.7 \cdot 10^{-8}$, $3.5 \cdot 10^{-8}$ и $-44.3 \cdot 10^{-8}$ ед. СГСЭ соответственно. Для ряда

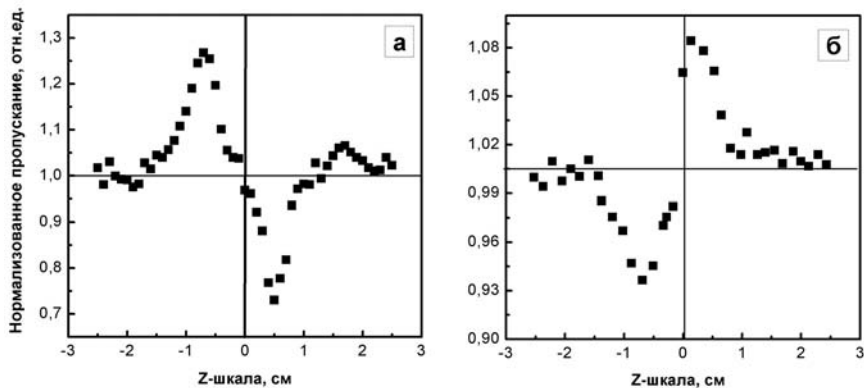


Рис. 7. Зависимость $T(z)$ для силикатных стёкол с ионно-синтезированными наночастицами меди, измеренная по схеме с ограничивающей диафрагмой. Интенсивность лазерного излучения $8 \cdot 10^9$ Вт/см². (а) Cu: SiO_2 ; (б) Cu:HKCC.

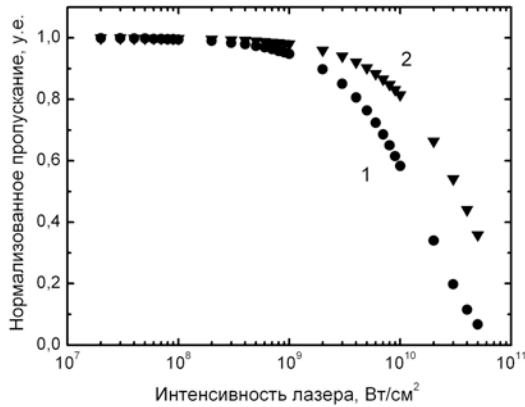


Рис. 8. Зависимость $T(z)$ от интенсивности лазерного излучения для стёкол с ионно-синтезированными наночастицами меди: (1) Cu:SiO₂ и (2) Cu:HKCC.

метаматериалов с МН наблюдалось нелинейное поглощение, при этом максимальные значения коэффициента нелинейного поглощения β были зарегистрированы у Cu:SiO₂ ($9 \cdot 10^{-6}$ см/Вт) и Cu:HKCC ($3.4 \cdot 10^{-6}$ см/Вт). Для наночастиц меди нелинейное поглощение на длине волны 1064 нм может объясняться механизмом двухфотонного резонанса на ППР-частоте МН ($\sim 530 - 580$ нм). Показано, что вследствие наличия сильно выраженного нелинейного поглощения такие метаматериалы с МН демонстрируют эффект оптического ограничения в широком интервале интенсивностей лазерного излучения от 10^8 до $5 \cdot 10^{10}$ Вт/см² (рис. 8) при пикосекундных временах воздействия. Для твердотельных материалов с МН этот эффект наблюдался впервые. При максимальной интенсивности лазера наблюдается ~ 15 -ти и ~ 3 -х кратное оптическое ограничение для Cu:SiO₂ и Cu:HKCC соответственно.

Проведённые численные оценки показывают, что наблюдаемые нелинейно-оптические эффекты в ближнем ИК-диапазоне обусловлены электронными эффектами в МН (нелинейная рефракция и нелинейное поглощение), а не возникновением нелинейности из-за нагрева образца. Максимальные значения $|\chi^{(3)}|$ составили $3.28 \cdot 10^{-8}$, $0.87 \cdot 10^{-8}$ и $1.22 \cdot 10^{-8}$ ед. СГСЭ для Cu:SiO₂, Cu:HKCC и Au:Al₂O₃ соответственно.

Во втором параграфе главы рассматриваются нелинейно-оптические свойства метаматериалов с ионно-синтезированными наночастицами в видимом

диапазоне. В частности, на основе измерений нелинейно-оптических характеристик методом вырожденного четырехволнового смешения частот установлено, что композиционный метаматериал Cu:SiO_2 имеет рекордное на сегодняшний день гигантское значение $\chi^{(3)} \approx 10^{-7}$ ед. СГСЕ на длине волны 585 нм при пикосекундных временах лазерного воздействия (13 пс).

В композиционных метаматериалах Cu:SiO_2 впервые обнаружен эффект одновременного проявления различных по знаку двухфотонного и насыщенного поглощений при пикосекундных временах (55 пс) лазерного воздействия на длине волны 532 нм (рис.9, слева). Выражение для коэффициента поглощения в условиях совместного проявления различных по знаку поглощений будет иметь вид:

$$\alpha(I) = \alpha_0 \frac{1}{1 + I_0 / I_{\text{sat}}} + \beta I_0, \quad (2)$$

где α_0 – линейный коэффициент поглощения, β – нелинейный коэффициент двухфотонного поглощения, I_0 и I_{sat} – интенсивность падающего излучения и интенсивность насыщения соответственно. Для этого материала определён коэффициент $\beta = 6 \cdot 10^{-6}$ см/Вт и оценена величина $I_{\text{sat}} = 4.3 \cdot 10^8$ Вт/см² при интенсивности падающего лазерного излучения $5.4 \cdot 10^9$ Вт/см².

На рис. 9 (справа) представлены расчётные зависимости $T(z)$ для разных значений β , варьируемых в пределах от $2.5 \cdot 10^{-6}$ до $8.4 \cdot 10^{-6}$ см/Вт, при фиксированных значениях остальных параметров (α_0 , I_{sat} и I). Данные пределы для β выбраны с таким расчётом, чтобы наблюдать совместное влияние нелинейных поглощений различных знаков (если $\beta > 8.4 \cdot 10^{-6}$ см/Вт, то доминирующим является двухфотонное поглощение, а если $\beta < 2.5 \cdot 10^{-6}$ см/Вт, то преобладает насыщенное поглощение). Соответственно при малой величине коэффициента двухфотонного поглощения ($\beta = 2.5 \cdot 10^{-6}$ см/Вт) процесс полностью определяется насыщенным поглощением, тогда как при увеличении β до $(4-6) \cdot 10^{-6}$ см/Вт наблюдается совместное действие двух процессов. Обнаруженный нелинейно-оптический эффект представляет практический интерес в области сверхбыстрых оптических переключений и для синхронизации мод лазерного резонатора.

В этом же параграфе впервые описан новый нелинейно-оптический метаматериал Cu:ZnO , который, как установлено, проявляет эффект самодефокусировки в видимом диапазоне света (532 нм) при лазерном воздействии

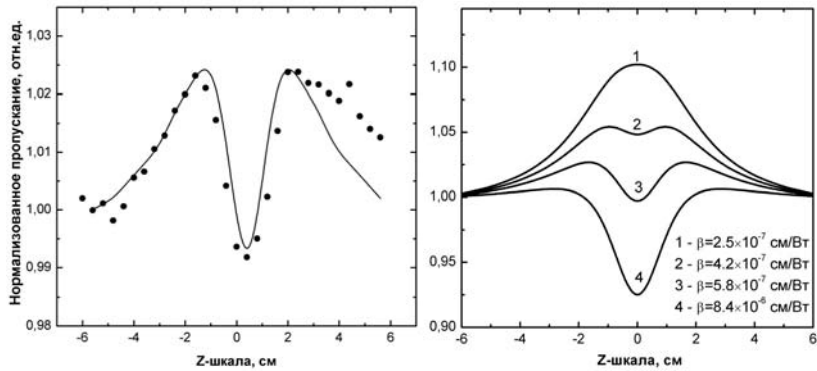


Рис. 9. Зависимость $T(z)$ для SiO₂ с ионно-синтезированными наночастицами меди, измеренная по схеме без ограничивающей диафрагмы. Интенсивность лазерного излучения $3.4 \cdot 10^9$ Вт/см². Сплошная кривая – расчёт, точки – эксперимент (слева). Расчётные зависимости $T(z)$ для Cu:SiO₂ при различных значениях коэффициента двухфотонного поглощения (справа).

наносекундными импульсами (55 пс) и имеет высокое значение нелинейного коэффициента поглощения $\beta = 2.07 \cdot 10^{-3}$ см/Вт.

В третьем параграфе впервые изучены нелинейно-оптические свойства синтезированных метаматериалов Ag:SiO₂ и Cu:SiO₂ в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне (354.7 нм), в области фундаментального края поглощения стеклянной матрицы и межзонных переходов МН. Особенности зависимостей $T(z)$ в данных условиях определяются одновременным вкладом нелинейной рефракции и нелинейного поглощения композиционного метаматериала. При этом форма кривой $T(z)$ становится несимметричной относительно позиции образца в фокусе линзы ($z = 0$), что соответствует наличию насыщенного нелинейного поглощения в данных метаматериалах. Преобладание амплитуды в максимуме $T(z)$ в области до фокуса линзы указывает на проявление эффекта самодефокусировки. Для рассматриваемых интенсивностей лазера определены значения n_2 и β , составившие $-2.7 \cdot 10^{-7}$ ед. СГСЭ и $-14.25 \cdot 10^{-6}$ см/Вт для Ag:SiO₂ и $-0.6 \cdot 10^{-7}$ ед. СГСЭ и $-6.67 \cdot 10^{-6}$ см/Вт для Cu:SiO₂. Более ярко выраженные нелинейные характеристики в Ag:SiO₂ обусловлены близостью длины волны лазерного излучения к ППР-поглощению наночастиц серебра (420 нм).

Шестая глава посвящена исследованию оптических свойств и поверхностных эффектов нового оптически-сенсорного наноструктурного материала, состоящего из наночастиц переходного тугоплавкого металла иттрия (Y), который обладает высокой химической реакционной способностью. Для этих целей была разработана и сконструирована высоковакуумная кластерно-лучевая установка LUCAS (Laser-based Universal Cluster Ablation Source). Кластерные пучки частиц Y были получены лазерной абляцией в атмосфере инертного газа с дальнейшим истечением газовой смеси через сопло под высоким давлением. В результате были синтезированы сферические наночастицы, средний размер которых, как следует из электронно-микроскопических наблюдений, варьируется от 25 до 30 нм при изменении давления газа Ag в камере абляции от $6 \cdot 10^4$ Па до $1.2 \cdot 10^5$ Па. Обнаружено, что из-за наличия остаточного кислорода в вакуумной камере при высоком давлении Ag ($> 6 \cdot 10^4$ Па) на поверхности наночастиц Y образуется оксидная оболочка, толщина которой увеличивается с ростом давления и может достигать 4 - 5 нм. Измерения оптического поглощения in-situ наночастиц Y без оболочки и с оболочкой, полученных, соответственно, при низких и высоких давлениях газа, качественно согласуются с рассчитанными по теории Ми спектрами для наночастиц сложного состава металлическое ядро / оксидная

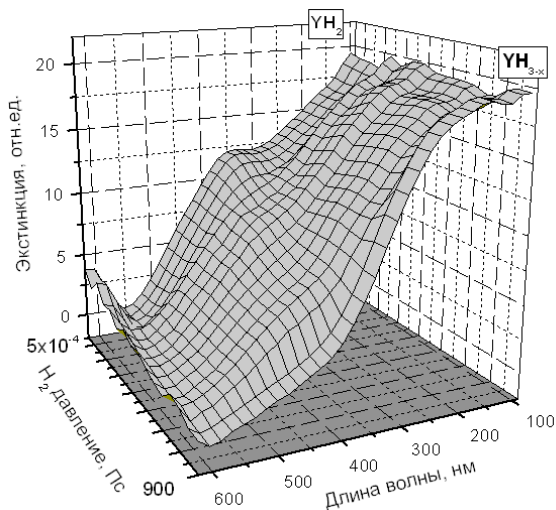


Рис. 10. Экспериментальные спектры оптической экстинкции, измеренные in-situ и показывающие реакцию $YH_2 \leftrightarrow YH_3$ в зависимости от давления водорода.

оболочка. Как следует из расчётных и экспериментальных спектров, наличие оболочки Y_2O_3 на поверхности наночастиц Y ведёт к смещению максимума оптической экстинкции в красную область спектра (от 380 до ~ 650 нм) синфазно с возрастанием поглощения в ультрафиолетовой области спектра (< 300 нм).

Далее в главе приводятся результаты исследования по формированию гидрированных наночастиц Y и влиянию этого процесса на оптические свойства системы. Изучены эффекты физико-химического взаимодействия наночастиц Y с газообразным водородом при комнатной температуре в зависимости от давления газа. Показано, что в результате такого взаимодействия изменяется фазовый состав наночастиц. Установлено, что при низких давлениях ($\sim 10^{-3}$ Па) водорода формируются частицы дигидрида YN_2 с гранецентрированной (fcc) кристаллической решеткой. Такие наночастицы обладают металлическими свойствами, а их спектр оптической экстинкции характеризуется двумя полосами Ми резонанса ~ 400 и 960 нм.

Увеличение давления водорода до ~ 100 Па ведёт к монотонному уменьшению интенсивности селективных полос экстинкции (рис. 10). Установлено, что данный эффект возникает вследствие трансформации металлических наночастиц YN_2 в диэлектрические YN_{3-x} ($x < 1$) с кристаллической гексогональной плотноупакованной (hcp) структурой и носит обратимый характер в зависимости от давления водорода в камере. Поэтому метаматериал с гидрированными наночастицами Y может быть использован в качестве оптического сенсора, позволяющего контролировать количественное содержание газообразного водорода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Впервые методом низкоэнергетической ионной имплантации синтезированы тонкие слои (< 100 нм) новых оптических композиционных метаматериалов с наночастицами благородных металлов: $Cu:Al_2O_3$, $Cu:ZnO$, $Cu:ITO$, $Cu:\alpha-C$, $Ag:ПММА$ и $Ag:$ эпоксидная смола. Установлено, что размерные характеристики формируемых наночастиц (средний размер и распределение по размерам), определяющие оптические свойства композиционной среды, зависят от параметров ионной имплантации (тип иона, ионная доза, энергия, плотность тока в ионном пучке) и температуры подложки во время облучения.

2. Впервые установлено, что воздействие излучения эксимерного KrF лазера наносекундной длительности на диэлектрики (натриево-кальциевое силикатное стекло, SiO_2 , Al_2O_3), содержащие ионно-синтезированные металлические наночастицы, приводит к изменению размеров и распределения по размерам наночастиц, т.е. к модификации оптических свойств композиционных метаматериалов. Показано, что наблюдаемые эффекты определяются существенным нагревом имплантированного слоя стекла и металлических наночастиц при лазерном отжиге и связанным с этим плавлением наночастиц, а также повышением диффузионной подвижности атомов металла. Дополнительный термический отжиг лазерно-отожжённых слоёв ведёт к сужению функции распределения металлических наночастиц по размерам, что вызывает усиление плазмонного поглощения в композиционном метаматериале.
3. Разработаны и изучены новые способы синтеза наночастиц благородных металлов на поверхности и в объёме вязкотекучего полимера методом ионной имплантации, а также методом термического испарения в вакууме. Установлено, что использование полимера в вязкотекучем состоянии позволяет уменьшить критическую дозу зарождения металлических наночастиц, а также достигнуть более однородного распределения по размерам ионно-синтезированных наночастиц и более высоких значений фактора заполнения металлом, что повышает эффективность плазмонного поглощения в композиционном метаматериале. Показано, что при термическом испарении металла в зависимости от вязкости полимерной подложки формируются слои различных структур: либо однородные слои с ультрамелкими металлическими частицами, либо двухслойная структура с металлическими наночастицами, либо островковые тонкие плёнки на поверхности полимера. Оптические свойства таких композиционных слоёв определяются характеристиками синтезируемых наноструктур.
4. Установлено, что метаматериалы на основе оптически прозрачных матриц (силикатные стекла и сапфир) с ионно-синтезированными металлическими наночастицами (меди, серебра и золота) проявляют нелинейно-оптические свойства при пикосекундных временах лазерных импульсов в ближних УФ- и ИК-диапазонах вдали от частот плазмонного поглощения наночастиц. Впервые наблюдаются эффекты нелинейной рефракции, обусловленной оптическим эффектом Керра, а также нелинейного насыщенного (в УФ-области) и двухфотонного (в ИК-области) поглощений.

5. В видимом спектральном диапазоне вблизи плазмонного поглощения наночастиц меди в SiO_2 впервые обнаружен и изучен эффект одновременного проявления противоположных по знаку нелинейного двухфотонного поглощения и нелинейного насыщенного поглощения.
6. Получен новый метаматериал из кварцевого стекла с наночастицами меди, который имеет рекордное на сегодняшний день значение нелинейной восприимчивости третьего порядка (10^{-7} ед. СГСЕ) среди известных материалов с металлическими частицами при пикосекундных временах лазерного воздействия.
7. Разработана оригинальная методика кластерного осаждения и с её помощью синтезированы новые наноструктурированные фотонные материалы, состоящие из наночастиц Y . Изучены химические и фазовые превращения наночастиц Y в зависимости от давления водорода. Установлено, что при низких давлениях ($\sim 10^{-3}$ Па) водорода формируются частицы дигидрида YH_2 , которые обладают металлическими свойствами. Увеличение давления водорода до ~ 100 Па ведёт к обратимой трансформации металлических наночастиц YH_2 в диэлектрические YH_{3-x} ($x < 1$), что позволяет использовать данный материал в качестве оптического сенсора водорода.

Цитируемая литература

1. H. Wong. The road to miniaturization. Physics World.- 2005. V.18. P.40-44.
2. A.K. Sarychev, V.M. Shalaev. Electrodynamics of metamaterials. London: World Scientific, 2007.- 248 p.
3. U. Kreibig, M. Volmer. Optical properties of metal nanoclusters. Berlin: Shpringer, 1995.- 553 p.
4. P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press, 1994.- 280 p.
5. M. von Allmen, A. Blatter, Laser-beam interaction with materials. Berlin: Springer, 1998.- 123 p.
6. T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R.P. Andres. Size dependent melting temperature of individual nanometerβsized metallic clusters // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P.8548-8557.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Stepanov A.L.** Optical properties of polymer layers with silver particles / A.L.Stepanov, S.N.Abdullin, I.B.Khaibullin // J. Non-Cryst. Solids.- 1998.- V.223.- P.250-253.
2. **Stepanov A.L.** An optical study of silver particles fabricated by ion implantation in a silicon polymer / A.L.Stepanov, R.I.Khaibullin, I.B.Khaibullin // Phil. Mag. Lett.- 1998.- V.77.- P.261-266.
3. **Stepanov A.L.** Reflectance of dielectric layers containing metal nanoparticles formed by ion implantation / A.L.Stepanov, D.E.Hole, P.D.Townsend // J. Non-Cryst. Solids.- 1999.- V.244.- P.275-279.
4. **Stepanov A.L.** Formation of silver nanoparticles in soda-lime silicate glass by ion implantation near-room temperature / A.L.Stepanov, D.E.Hole, P.D.Townsend // J. Non-Cryst. Solids.- 1999.- V.260.- P.65-74.
5. **Stepanov A.L.** Modification of size distribution of ion implanted silver nanoparticles in sodium silicate glass using laser and thermal annealing / A.L.Stepanov, D.E.Hole, P.D.Townsend // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 1999.- V.B49.- P.89-98.
6. **Степанов А.Л.** Оптическое отражение от диэлектрических слоев, содержащих металлические наночастицы, сформированные ионной имплантацией / А.Л.Степанов // Оптика и спектроскопия.- 2000.- V.89., №3.- С.444-449.
7. **Stepanov A.L.** Excimer laser annealing of glasses containing implanted metal nanoparticles / A.L.Stepanov, D.E.Hole, P.D.Townsend // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 2000.- V.B166/167.- P.882-886.
8. Formation of the metal/polymer composites by ion implantation / **A.L.Stepanov**, S.N.Abdullin, V.Yu.Petukhov, Yu.N.Osin, R.I.Khaibullin, I.B.Khaibullin // Phil. Mag.- 2000.- V.B80.- P.23-28.
9. Synthesis of yttrium clusters / **A.L.Stepanov**, G.Bour, M.Gartz, Yu.N.Osin, A.Reinholdt, U.Kreibitz // Vacuum.- 2001.- V.64.- P.9-14.
10. Взаимодействие мощных импульсов лазерного излучения со стеклами, содержащими имплантированные металлические наночастицы / **А.Л.Степанов**, В.Н.Попок, Д.Е.Холе // ФТТ.- 2001.- Т.43, №11.- С.2100-2106.
11. Large enhancement of the third order optical susceptibility in Cu-silica composites produced by low energy high current ion implantation / J.Olivares, J.Requejo-Isidro, R.del Coso, R.de Nalda, J.Solis, C.N.Afonso, **A.L.Stepanov**, D.Hole, P.D.Townsend, A.Naudon // J. Appl. Phys.- 2001.- V.90.- P.1064-1066.

12. **Степанов А.Л.** Оптическое пропускание диэлектрических слоев, содержащих неоднородно-распределенные по толщине образца металлические наночастицы / А.Л.Степанов // Оптика и спектроскопия.- 2001.- Т.91, №4.- С.645-650.
13. Laser annealing of sapphire with implanted copper nanoparticles / **A.L.Stepanov**, U.Kreibig, D.E.Hole, R.I.Khaibullin, I.B.Khaibullin, V.N.Popok // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 2001.- V.B178.- P.120-125.
14. Novel laser universal cluster ablation source - LUCAS / **A.L.Stepanov**, M.Gartz, G.Bour, A.Reinholdt, U.Kreibig // Vacuum.- 2002.- V.67.- P.223-227.
15. **Stepanov A.L.** Formation of metal nanoparticles in dielectrics by low energy ion implantation / A.L.Stepanov, D.E.Hole // in "Recent Research Development in Applied Physics V.5". Kuala, India: Transworld Research Network.- 2002.- P.1-26.
16. **Stepanov A.L.** Copper ion implantation and laser annealing of silica / A.L.Stepanov, D.E.Hole, P.D.Townsend // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 2002.- V.B191.- P.468-472.
17. Optical properties of polymethylmethacrilate with implanted silver nanoparticles / **A.L.Stepanov**, V.N.Popok, I.B.Khaibullin, U.Kreibig // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 2002.- V.B191.- P.473-477.
18. **Stepanov A.L.** Laser annealing of metal/dielectric nanocomposites formed by ion implantation / A.L.Stepanov, D.E.Hole // Phil. Mag. Lett.- 2002.- V.82.- P.149-155.
19. **Stepanov A.L.** Laser annealing of glasses with implanted metal nanoparticles / A.L.Stepanov // in. "Recent Res. Devel. Non-Crystalline Solids V.3". Kuala, India: Transworld Research Network, 2003.- P.177-198.
20. Нелинейное поглощение силикатных стекол допированных наночастицами меди в видимом диапазоне / Р.А.Ганеев, А.И.Рясянский, **А.Л.Степанов**, Т.Усманов // Квантовая электроника.- 2003.- Т.33, №12.- С.1081-1084.
21. Нелинейно-оптические свойства композиционных материалов на основе диэлектрических слоев, содержащих наночастицы меди и серебра / Р.А.Ганеев, А.И.Рясянский, **А.Л.Степанов**, М.К.Кодиров, Т.Усманов // Оптика и спектроскопия.- 2003.- Т.95, №6.- С.1034-1042.
22. **Stepanov A.L.** Modification of implanted metal nanoparticles in the dielectrics by high-power laser pulses / A.L.Stepanov // Rev. Adv. Mater. Sci.- 2003.- V.4, No.2.- P.46-60.
23. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass / **A.L.Stepanov**, R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, T.Usmanov // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.- 2003.- V.B206.- P.624-628.

24. Saturated absorption and nonlinear refraction of silicate glasses doped with silver nanoparticles at 532 nm / R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, **A.L.Stepanov**, T.Usmanov // Optical and Quantum Electronics.- 2004.- V.36.- P.949-960.
25. **Stepanov A.L.** Ion synthesis of metal nanoparticles in polymer / A.L.Stepanov // in "Recent Rec. Devel. Coll. Inter. Res., V.2". Kuala, India: Transworld Research Network.- 2004.- P.1-30.
26. **Stepanov A.L.** Nanostructuring of silicate glass under low energy Ag-ion implantation / A.L.Stepanov, V.N.Popok // Surf. Sci.- 2004.- V.566-568.- P.1250-1254.
27. Применение ионной имплантации для синтеза наночастиц меди в оксиде цинка с целью создания новых нелинейно-оптических материалов / **А.Л.Степанов**, Р.И.Хайбуллин, Н.Канн, Р.А.Ганеев, А.И.Ряснянский, К.Бухал, С.Уюсал // Письма в ЖТФ.- 2004.- Т.30, №20.- С.8-16.
28. **Stepanov A.L.** Chapter 8. Optical extinction of metal nanoparticles synthesized in polymer by ion implantation / A.L.Stepanov // in. "Metal-Polymer nanocomposites" Danvers, USA: John Wiley & Sons., Inc.- 2004.- P.241-263.
29. Characterization of nonlinear optical parameters of copper- and silver-doped silicate glasses at $\lambda = 1064$ nm / R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, **A.L.Stepanov**, T.Usmanov // Phys. Stat. Sol.- 2004.- V.B241.- P.935-944.
30. Saturated absorption and reverse saturated absorption of Cu:SiO_2 at $\lambda = 532$ nm / R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, **A.L.Stepanov**, T.Usmanov // Phys. Stat. Sol.- 2004.- V.B241.- P.R1-R4.
31. **Степанов А.Л.** Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации. (Обзор). / А.Л.Степанов // ЖТФ.- 2004.- Т.74, №2.- С.1-12.
32. Нелинейно-оптический отклик наночастиц серебра и меди в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне / Р.А.Ганеев, А.И.Ряснянский, **А.Л.Степанов**, Т.Усманов // ФТТ.- 2004.- Т.46, №2.- С.341-346.
33. Application of RZ-scan technique for investigation of nonlinear refraction of sapphire doped with Ag, Cu, and Au nanoparticles/ R.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, **A.L.Stepanov**, C.Marques, R.C.da Silva, E.Alves // Opt. Comm.- 2005.- V.253.- P.205-213.
34. Nonlinear optical absorption of ZnO doped with copper nanoparticles in the picosecond and nanosecond pulse laser field / A.Ryasnyansky, B.Palpant, S.Debrus,

- R.Ganeev, N.Can, C.Buchal, S.Uysal, **A.Stepanov** // Appl. Opt.- 2005. V.44.- P.2839-2845.
35. Нелинейно-оптические свойства наночастиц золота, синтезированных в сапфире ионной имплантацией / **А.Л.Степанов**, С.Marques, E.Alves, R.C.da Silva, M.R.Silva, P.A.Ганеев, А.И.Рясянский, Т.Усманов // Письма ЖТФ.- 2005.- Т.31, №16.- С.59-66.
 36. **Stepanov A.L.** Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation / A.L.Stepanov, I.B.Khaibullin // Rev. Adv. Mater. Sci.- 2005.- V.9.- P.109-129.
 37. **Степанов А.Л.** Ионный синтез наночастиц меди в сапфире и их модификация мощными импульсами эксимерного лазера (Обзор) / А.Л.Степанов // ЖТФ.- 2005.- Т.75, №3.- С.1-14.
 38. **Stepanov A.L.** Optical properties of metal nanoparticles formed by ion implantation and modified by laser annealing / A.L.Stepanov // in "Functional properties of nanostructured materials".- Dordrecht :Springer, The Netherlands.- 2006.- P.139-160.
 39. Nonlinear optical properties of copper nanoparticles synthesized in ITO matrix by ion implantation / A.I.Ryasnyansky, B.Palpant, S.Debrus, R.I.Khaibullin, **A.L.Stepanov** // J. Opt. Soc. Am. B.- 2006.- V.23.- P.1348-1353.
 40. Ионный синтез и анализ оптических свойств наночастиц золота в матрице Al_2O_3 / **А.Л.Степанов**, С.Marques, E.Alves, R.C.da Silva, M.R.Silva, P.A.Ганеев, А.И.Рясянский // ЖТФ.- 2006.- Т.76.- №11.- С.79-87.
 41. Исследование методом Z-сканирования по отражению нелинейно-оптических характеристик композиционных материалов на основе сапфира с наночастицами серебра, меди и золота / P.A.Ганеев, А.И.Рясянский, **А.Л.Степанов**, Т.Усманов, С.Marques, R.C.da Silva, E.Alves // Оптика и спектроскопия.- 2006.- Т.101.- №4.- С.654-662.
 42. Optical nonlinearities of Au nanoparticles embedded in a zinc oxide matrix / A.I.Ryasnyansky, B.Palpant, S.Debrus, U.Pal, **A.L.Stepanov** // Opt. Comm.- 2007.- V.273.- P. 538-543.
 43. Нелинейные оптические свойства наночастиц золота, диспергированных в различных оптически-прозрачных матрицах / А.И.Рясянский, B.Palpant, S.Debrus, U.Pal., **А.Л.Степанов** // ФТТ.- 2009.- Т.51, №1.- С.52-56.

44. **Stepanov A.L.** Fabrication of metal nanoparticles in polymers by ion implantation / A.L.Stepanov // in “Nanostructured materials for advanced technological application”.- Berlin :Springer Science.- 2009.- P.153-162.
45. **Stepanov A.L.** Chapter 2. Laser annealing of composite materials with metal nanoparticles / A.L.Stepanov // in “High-power and femtosecond lasers: properties, materials and applications”.- New York, Nova Sci. Publ.- 2009. P.34-78.
46. Патент РФ № 2125286, Способ получения нелинейно-оптических материалов на полимерной основе / **А.Л.Степанов**, Р.И.Хайбуллин, С.Н.Абдуллин, И.Б.Хайбуллин; Казанский физ.-тех. ин-т.- приоритет от 10.06.1997.
47. Патент РФ № 2156490, Способ получения нелинейно-оптического материала / **А.Л.Степанов**, И.Б.Хайбуллин, П.Таунсенд, Д.Холе; Казанский физ.-тех. ин-т.- приоритет от 20.09.2000.